

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-289086  
(P2002-289086A)

(43)公開日 平成14年10月4日(2002.10.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
H 0 1 J	1/304	H 0 1 J	B 5 C 0 3 1
	9/02		5 C 0 3 6
	29/04		C
	31/12		F

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2001-89373(P2001-89373)

(22)出願日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 北村 伸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 塚本 健夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

Fターム(参考) 50031 DD17

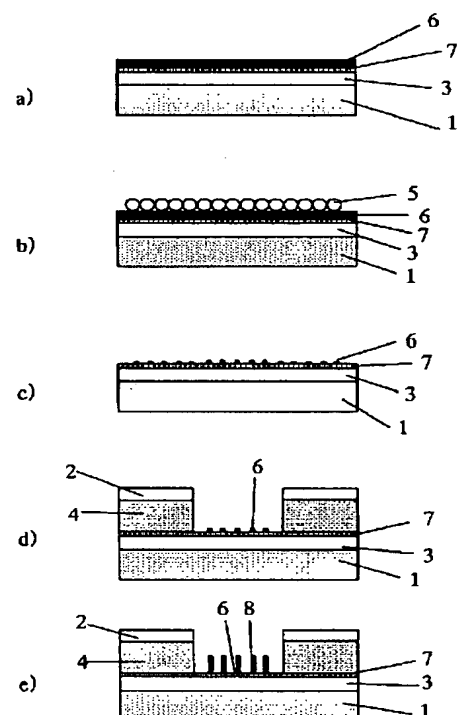
50036 EF01 EF06 EG12 EH01 EH11

(54)【発明の名称】 電子放出素子、電子源、画像形成装置、及び電子放出素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 カーボンファイバーの密度を制御して単位面積あたりの放出点を増加させ、電流密度が高く長寿命、並びに作製方法が単純な電子放出素子を提供する。

【解決手段】 基板1上に第一電極3と、該第一電極の近傍に配置され、該第一電極に対して高い電位を印加する第二電極2と、前記第一電極3上に複数の突起8とを有する電子放出素子であって、前記第一電極3上に形成された複数の突起8の各々が、前記第1電極3上に互いに間隔を置いて配置された複数の塊6の各々を核として成長したものである電子放出素子。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 基板上に第一電極と、該第一電極の近傍に配置され、該第一電極に対して高い電位を印加する第二電極と、前記第一電極上に複数の突起と、を有する電子放出素子であって、前記第一電極上に形成された複数の突起の各々が、前記第一電極上に互いに間隔を置いて配置された複数の塊の各々を核として成長したものである事を特徴とする電子放出素子。

【請求項2】 前記突起は、カーボンを主成分としたアスペクト比の高い突起物である事を特徴とする請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項3】 前記突起は、少なくとも、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、グラファイトファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドライクカーボン、ダイヤモンド、ダイヤモンドファイバーから選択されたものである事を特徴とする請求項1または2に記載の電子放出素子。

【請求項4】 前記塊は、カーボンファイバーの成長を促進する触媒機能を有する導電性材料である事を特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項5】 前記導電性材料は金属である事を特徴とする請求項4に記載の電子放出素子。

【請求項6】 前記塊は、カーボン、Fe、Ni、Co、Rh、Pd、Ptから選択された材料を主成分とすることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項7】 電子放出素子を複数個、結線してなる電子源であって、該電子放出素子が請求項1乃至6のいずれかに記載の電子放出素子であることを特徴とする電子源。

【請求項8】 請求項7に記載の電子源と、該電子源から放出された電子によって画像を形成する画像形成部材とを備えることを特徴とする画像形成装置。

【請求項9】 第一及び第二電極と、該第一電極上に配置されたカーボンを主成分とする複数の突起と、を有する電子放出素子の製造方法であって、第一及び、第二電極を形成する工程と、前記第一電極上に、カーボンの成長を促進せしめる材料を含む膜を形成する工程と、前記膜を複数の領域に分割する工程と、前記分割された領域から、カーボンを主成分とする突起を成長させる工程と、を有する事を特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項10】 前記膜を複数の領域に分割する工程が、前記膜上に複数の粒子を並べ、該粒子をマスクとして前記膜をエッチングする工程を含むことを特徴とする請求項9に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項11】 前記粒子が互いに接触するように配置されることを特徴とする請求項10に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項12】 前記粒子が、シリカを主成分とする事を特徴とする請求項10または11に記載の電子放出素

子の製造方法。

【請求項13】 前記粒子をマスクとして、前記膜をエッチングする工程が、前記粒子を同時にエッチングして除去する工程である事を特徴とする請求項10乃至12のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項14】 前記膜と前記第一の電極との間にエッチングを抑制する層を配置する工程をさらに有する事を特徴とする請求項9乃至13のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項15】 前記カーボンを主成分とする突起を形成する工程が、炭素化合物ガスを原料として気相成長法により形成する工程を含む事を特徴とする請求項9乃至14のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項16】 前記カーボンを主成分とする突起が、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、グラファイトファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドライクカーボン、ダイヤモンド、ダイヤモンドファイバーのいずれかからなることを特徴とする請求項9乃至15のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項17】 基板上に配置された導電性膜と、該導電性膜と電気的に接続するように配置されたカーボンを主成分とする複数のファイバーとを有する電子放出素子の製造方法であって、基板上に導電性膜を形成する工程と、該導電性膜上に炭素の成長を促進する材料を有する層を形成する工程と、該炭素の成長を促進する材料を有する層を所望の形状にパターニングする工程と、該パターニング工程により所望形状にパターニングされた前記炭素の成長を促進する材料を有する層にカーボンを主成分とするファイバーを形成する工程と、を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項18】 基板上に配置された導電性膜と、該導電性膜と電気的に接続するように配置されたカーボンを主成分とする複数のファイバーとを有する電子放出素子の製造方法であって、基板上に導電性膜を形成する工程と、該導電性膜上に炭素の成長を促進する材料を有する層を形成する工程と、該炭素の成長を促進する材料を有する層上に粒子を複数配置する工程と、該粒子をマスクとして、該炭素の成長を促進する材料を有する層をエッチングすることにより、該炭素の成長を促進する材料を有する層を所望の形状にパターニングする工程と、該所望形状にパターニングされた前記炭素の成長を促進する材料を有する層上にカーボンを主成分とするファイバーを形成する工程と、を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項19】 前記複数の粒子は互いに接触して配置されることを特徴とする請求項18に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項20】 基板上に配置された導電性膜と、該導電性膜と電気的に接続するように配置されたカーボンを

主成分とする複数のファイバーとを有する電子放出素子の製造方法であって、基板上に導電性膜を形成する工程と、該導電性膜上に炭素の成長を促進する材料を有する層を複数、互いに離間して形成する工程と、該複数の炭素の成長を促進する材料を有する層の各々の上にカーボンを主成分とするファイバーを形成する工程と、を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子放出素子、これを用いた電子源、画像形成装置、及び電子放出素子の製造方法に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】金属に対し $10^6\text{V}/\text{cm}$ 以上の強電界をかけて金属表面から電子を放出させる電界放出型（FE型）電子放出素子が注目されている。

【0003】FE型電子放出素子の例としては、基板から略鉛直方向に円錐あるいは四角錐の形状をなしたものの、例えばC. A. Spindt, "Physical Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones", J. Appl. Phys., 47, 5248 (1976) 等に関連示されたもの（以下スピント型）が知られている。スピント型電子放出素子の模式図を図11に示す。図11において、1は基板、2はゲート電極、3はカソード電極、4は絶縁層、115はエミッター、116は陽極、117はビーム形状である。動作原理は、ゲート電極2にエミッター115に対して正の電圧を印加すると、先鋭化されたエミッター115の先端に電界集中が起こり、電子が放出されるというものである。

【0004】その他の構造として、エミッターにカーボンナノチューブ等のカーボンファイバーを用いたものが特開平9-221309号公報などに開示されている。図12に示すように、カーボンナノチューブエミッターに対して、引き出し電極に適当な正の電位を与え、電子放出を行わせるものである。

【0005】また、カーボンナノチューブを細孔内に形成した電子源の例が特開平10-12124号公報や、特開2000-86216号公報に開示されている。図13に特開2000-86216号公報の電子放出素子を示す。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】自発光型画像表示装置等の画像形成装置には、CRTのような高輝度を得る事が要求される。また、消費電力の低減のため、駆動電圧の低下及び、冷陰極エミッターからの放出電子量の増大が要求されている。さらに画素毎の電流量分布が少なく、長時間安定した電子放出および、蛍光体の発光が必要となる。

【0007】蛍光体及び、冷陰極の寿命を考慮しながら、長時間高輝度を得つづけるためには、単位面積あたりの冷陰極個数を増大させ、個々の冷陰極からの放出電流を低減しなければならない。また、駆動電圧を低下するためには、電界集中が起こり易いように、スピント型の先端のような、先鋭化された構造を設けなければならない。

【0008】カーボンナノチューブ等のカーボンファイバー（カーボンを主成分とするファイバー）は、高いアスペクト比を持ち電界が集中しやすく、低電圧にて電子放出を行わせる事ができ、個々の形状が微細であり単位面積あたり、高密度に集積配置する事が可能である。さらに、気相成長法等により大面積にわたり安価に製造する事ができるという利点もあり、画像形成装置等の冷陰極として適した材料である。

【0009】カーボンナノチューブ等のカーボンファイバーを、デバイスの所望の位置に配置する方法は、アーク放電法や、レーザーアブレーション法により作製したカーボンナノチューブを精製した後、ペーストに混ぜて塗布する方法や、触媒金属薄膜を基板上に形成し、熱処理やエネルギービームの照射等により微粒子に変え、原料ガスを供給して加熱する事により、触媒微粒子を核としてカーボンファイバーを成長させる方法がある。

【0010】カーボンナノチューブ等のカーボンファイバーを、画像形成装置の冷陰極として製造する際に、ここで問題が発生する。

【0011】従来のカーボンファイバーの製造方法では、カーボンファイバーを、適度な間隔において規則正しく配置する事が困難であり、カーボンファイバーの密度を均一性高く制御することが困難であった。従来の方法で作製したカーボンファイバーを用いた電子放出素子では、カーボンファイバーの集積密度が高く、個々のファイバーに均等に電界をかける事が困難である。このため、必要な電流密度を得るために印加する電圧の増大を招き、ファイバーの集積密度の割に電子放出点の密度が少ないという傾向があった。

【0012】カーボンファイバーを画像形成装置の電子放出素子としてより好適に用いるには、カーボンファイバーの集積密度を制御して、個々のファイバーに十分に電界がかかるような構造とし、電子放出点を増やして個々のファイバーからの放出電子量を低減しつつ、1画素あたりの電流密度を増加させる必要がある。

【0013】本発明は、上記のような課題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、カーボンファイバーの密度を制御して単位面積あたりの放出点を増加させ、電流密度が高く長寿命、並びに作製方法が単純な電子放出素子、これを用いた電子源、画像形成装置、及び電子放出素子の製造方法を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の電子放出素子は、基板上に第一電極と、該第一電極の近傍に配置され、該第一電極に対して高い電位を印加する第二電極と、前記第一電極上に複数の突起と、を有する電子放出素子であって、前記第一電極上に形成された複数の突起の各々が、前記第1電極上に互いに間隔を置いて配置された複数の塊の各々を核として成長したものである事を特徴とする。

【0015】本発明の電子放出素子においては、前記突起は、カーボンを主成分としたアスペクト比の高い突起物である事が好ましい。

【0016】また、前記突起は、少なくとも、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、グラファイトファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドライクカーボン、ダイヤモンド、ダイヤモンドファイバーから選択されたものである事が好ましい。

【0017】また、前記塊は、カーボンファイバーの成長を促進する触媒機能を有する導電性材料である事が好ましく、前記導電性材料は金属である事がより好ましい。

【0018】また、前記塊は、カーボン、Fe、Ni、Co、Rh、Pd、Ptから選択された材料を主成分とすることが好ましい。

【0019】本発明の電子源は、電子放出素子を複数個、結線してなる電子源であって、該電子放出素子が上記電子放出素子であることを特徴とする。

【0020】本発明の画像形成装置は、上記電子源と、該電子源から放出された電子によって画像を形成する画像形成部材とを備えることを特徴とする。

【0021】本発明の電子放出素子の製造方法の第一は、第一及び第二電極と、該第一電極上に配置されたカーボン主成分とする複数の突起と、を有する電子放出素子の製造方法であって、第一及び、第二電極を形成する工程と、前記第一電極上に、カーボンの成長を促進せしめる材料を含む膜を形成する工程と、前記膜を複数の領域に分割する工程と、前記分割された領域から、カーボン主成分とする突起を成長させる工程と、を有する事を特徴とする。

【0022】本発明の電子放出素子の製造方法の第一においては、前記膜を複数の領域に分割する工程が、前記膜上に複数の粒子を並べ、該粒子をマスクとして前記膜をエッチングする工程を含むことが好ましく、前記粒子が互いに接触するように配置されることがより好ましい。

【0023】また、前記粒子が、シリカを主成分とする事が好ましい。

【0024】また、前記粒子をマスクとして、前記膜をエッチングする工程が、前記粒子を同時にエッチングして除去する工程である事が好ましい。

【0025】また、前記膜と前記第1の電極との間にエ

ッチングを抑制する層を配置する工程をさらに有する事が好ましい。

【0026】また、前記カーボン主成分とする突起を形成する工程が、炭素化合物ガスを原料として気相成長法により形成する工程を含む事が好ましい。

【0027】また、前記カーボン主成分とする突起が、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、グラファイトファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドライクカーボン、ダイヤモンド、ダイヤモンドファイバーのいずれかからなることが好ましい。

【0028】本発明の電子放出素子の製造方法の第二は、基板上に配置された導電性膜と、該導電性膜と電気的に接続するように配置されたカーボン主成分とする複数のファイバーとを有する電子放出素子の製造方法であって、基板上に導電性膜を形成する工程と、該導電性膜上に炭素の成長を促進する材料を有する層を形成する工程と、該炭素の成長を促進する材料を有する層を所望の形状にパターニングする工程と、該パターニング工程により所望形状にパターニングされた前記炭素の成長を促進する材料を有する層にカーボン主成分とするファイバーを形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0029】本発明の電子放出素子の製造方法の第三は、基板上に配置された導電性膜と、該導電性膜と電気的に接続するように配置されたカーボン主成分とする複数のファイバーとを有する電子放出素子の製造方法であって、基板上に導電性膜を形成する工程と、該導電性膜上に炭素の成長を促進する材料を有する層を形成する工程と、該炭素の成長を促進する材料を有する層上に粒子を複数配置する工程と、該粒子をマスクとして、該炭素の成長を促進する材料を有する層をエッチングすることにより、該炭素の成長を促進する材料を有する層を所望の形状にパターニングする工程と、該所望形状にパターニングされた前記炭素の成長を促進する材料を有する層上にカーボン主成分とするファイバーを形成する工程と、を有することを特徴とし、前記複数の粒子は互いに接触して配置されることが好ましい。

【0030】本発明の電子放出素子の製造方法の第四は、基板上に配置された導電性膜と、該導電性膜と電気的に接続するように配置されたカーボン主成分とする複数のファイバーとを有する電子放出素子の製造方法であって、基板上に導電性膜を形成する工程と、該導電性膜上に炭素の成長を促進する材料を有する層を複数、互いに離間して形成する工程と、該複数の炭素の成長を促進する材料を有する層の各々の上にカーボン主成分とするファイバーを形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0031】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して、本発明の好適な実施の形態の一例を例示的に詳しく説明する。た

だし、この実施の形態に記載されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対配置などは、特に、特定の記載がない限りは、この発明の範囲をそのみに限定する趣旨のものではない。

【0032】まず、本発明の特徴である電子放出素子の突起の形状均一化及び、密度制御処理について、以下に説明する。

【0033】本発明において、「カーボンを主成分とするファイバー」あるいは「カーボンファイバー」とは、カーボンナノチューブ、グラファイトファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドファイバーを含む。カーボンを主成分とするファイバーの合成方法としては、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法（以下CVDと記述）等が代表的であり、さらにCVD法には、熱CVD法、プラズマエンハンスCVD法がある。電子放出素子等の電子デバイスにカーボンファイバーを陰極として搭載する手段としては、選択成長が可能であるため触媒微粒子を核としたCVD法が適している。

【0034】触媒微粒子を核としたCVD法は、有機物（炭素化合物）ガスの熱分解時に、基板上に直径10～30nm程のアイランド状の触媒材料が存在すると、その触媒材料と有機物が溶け合い、そこからカーボンファイバーが成長するものである。このため触媒粒子を所望の場所に配置しておけば、その領域にカーボンファイバーを選択的に配置する事が可能である。従って、「触媒」とは炭素（カーボン）の成長を促進する材料である。

【0035】本発明では、上記触媒材料をアイランド状にする（分割する）。具体的な一例としては、図4に示す様に、粒子をマスクとして触媒材料膜をエッチングする事により行う。

【0036】図4は、触媒材料のパターンを均一性高く配列する工程の概略図であり、図4-aは、これらの積層体の表面をマスク側から見た平面図、図4-bは断面図である。図4において、3は陰極電極（カソード電極）、6は触媒材料を含む層（触媒材料層）、及び5はマスク材料であり、本例では粒子である。

【0037】本発明によれば、触媒材料を含む膜上にマスクとなる粒子を複数配置し、当該触媒材料をエッチングしていくと、初期のマスク中心部に対応した触媒材料の膜が塊化する（分割される）。さらに触媒材料の各塊同士の位置（触媒材料塊の中心間距離d）は、前記複数の粒子（初期マスク）を接触するように配置した場合、初期マスク半径rの2倍で規定され、各塊（分割された触媒材料を含む層）同士の間隔を $d=2r$ として制御できる。さらに初期マスク半径rが選択可能であるため、間隔dを任意に設定する事ができる。

【0038】この方法により、触媒材料の塊を所望の位置に形成した後、カーボンを主成分とするファイバーを

形成する。カーボンファイバーは、例えば炭素化合物ガスの熱分解により、触媒材料の塊から成長する。

【0039】炭素化合物ガスとしては例えばエチレン、メタン、プロパン、プロピレン、アセチレンなどの炭化水素ガス、あるいはエタノールやアセトンなどの有機溶剤の蒸気を用いることもある。

【0040】これらの工程において、マスク材料5と触媒材料層6を適当に選択する事によりカーボンファイバーを均一性高く密度制御が可能となる。触媒材料層6と陰極電極3材料とが、エッチングする際に選択性を持たない場合には、触媒材料層6と陰極電極3との間に、エッチングを抑制するための層である、「エッチングストップ層」を入れてもよい。触媒材料の種類は、成長させるカーボンファイバーの種により選択し、それに合わせて適当な、マスク材料、エッチング方法を組み合わせればよい。

【0041】上記のような工程により、カーボンファイバーの密度を制御する事ができ、個々のファイバーに電界がかかるようにする事で電子放出点を増大させる事ができる。よって個々のファイバーの放出量を低減しつつ、電流密度を増大する事が可能であり、電子放出材の寿命が向上する。画像形成装置として用いる場合には、輝度ムラがなく、蛍光体の劣化が抑制され長期にわたって均一な表示特性を有する。また、本発明の触媒材料を均一に微小塊化する工程は、通常のリソグラフィプロセスと同様、大面積にわたり安価に製造できる。

【0042】以下に、本発明の電子放出素子の製造方法の一例を説明する。

【0043】本発明の製造方法が有効となる電子放出素子構成の一例を図2に示す。図2-aは本実施の形態に係る電子放出素子の平面図、図2-bは図2-aにおけるA-A'断面図である。

【0044】図2において1は基板、2は引出し電極（ゲート電極）、3は陰極電極（カソード電極）、4は絶縁層、6は所望の間隔に配置された触媒塊（触媒材料層）、7はエッチングを抑制するための層である「エッチングストップ層」、8はカーボンを主成分とするファイバー（カーボンファイバー）である。

【0045】図1に本実施の形態の電子放出素子の製造方法の一例を示した。以下、図1に沿って本実施の形態の電子放出素子の製造方法の一例を順を追って説明する。

【0046】予め、その表面を十分に洗浄した、石英ガラス等の、絶縁性基板を基板1とし、基板1上に陰極電極3、エッチングストップ層7及び、触媒材料を含む層6を積層する（図1-a）。

【0047】陰極電極3、エッチングストップ層7及び、触媒材料層（触媒材料を含む層）6は、蒸着法、スパッタ法等の一般的真空製膜技術、フォトリソグラフィ技術などにより適宜形成される。

【0048】陰極電極3は導電性を有しており、例えば、炭素、金属、金属の窒化物、金属の炭化物、金属のホウ化物、半導体、半導体の金属化合物から適宜選択される。

【0049】エッチングストップ層7の材料は、後述の触媒材料層6及びマスク材料5により選択され、エッチングストップ層7を省略する場合もある。材料としては例えば、炭素、金属、金属の窒化物、金属の炭化物、金属のホウ化物、半導体、半導体の金属化合物から適宜選択される。エッチングストップ層7の厚さとしては、数nmから数 $\mu$ mの範囲で設定される。また、エッチングストップ層7を配置する場合は、触媒材料層6と陰極電極3との電氣的接続をとるために導電性を有する。

【0050】触媒材料層6の主材料は、Ni、Co、Fe、Cr、Rh、Pt、Pd、Y、La、Ceから選択された少なくとも1種以上の金属及び、これら金属の混合物、またはカーボン及び炭化物から適宜選択される。そして、触媒材料層6はカーボンファイバー8と陰極電極3との電氣的接続をとるために導電性を有する。

【0051】次に、触媒材料層6上に、マスク材料5を形成する(図1-b)。マスク材料5はスピコート法、散布法や、真空蒸着法、スパッタ法等の一般的真空製膜技術、フォトリソグラフィー技術により形成される。

【0052】マスク材料5として粒子を用いる場合は、ポリメチルメタクリレート(PMMA)等の有機物の粒子や、シリカやアルミナ等の無機物の粒子を用いる。また、フォトリソグラフィーによりパターンニングした有機系レジスト、アイランド状に形成した、炭素、金属、金属の窒化物、金属の炭化物、金属のホウ化物、半導体、半導体の金属化合物から適宜選択される材料層をマスクとして用いることができる。複数の触媒塊6の密度制御だけでなく、個々の触媒塊6の間隔を均一性高く制御するには、有機及び、無機系の球状粒子を用いるのが好適である。例えばシリカの球状粒子の水溶液をスピコート法により塗布し、焼成して水分を除去すれば、触媒材料層6上にシリカの球状粒子を並べる事ができる。本発明者等の知見によれば、シリカ球状粒子の水溶液の濃度を適当に調整する事により、複数の球状粒子を互いに接触した層を形成する事が可能である。

【0053】マスクパターン形状の面積(球状粒子の場合は直径)は、数十nmから数十 $\mu$ mの範囲から適宜設定される。

【0054】次に、マスク材料5をマスクとして、触媒材料層6をエッチングする工程を行う(図1-c)。本エッチング工程は大きく2つのパターンに分類される。1) マスク材料5と共に触媒材料層6をエッチングしていく場合。2) マスク材料5に対して、触媒材料層6を選択的にエッチングしていく場合。がある。

【0055】エッチング方法としては、エッチング液に

よるウェットエッチング、エッチングガスによるドライエッチング、反応性イオンによるケミカルドライエッチング、直進性の高エネルギーイオンによるフィジカルドライエッチング等が用いられ、マスク材料5、触媒材料層6、及びエッチングストップ層7または陰極電極3材料との組み合わせで、適宜選択される。

【0056】本工程により触媒材料層6をエッチングしていくと、マスク材料5の形状に起因して、アイランド状の触媒塊(各々が分離された複数の触媒材料層)6が形成される。

【0057】本エッチング工程では、触媒塊6上にマスク材料5が残る場合がある(例えば上記2)の方法等)。その場合は、マスク材料5を焼成や、選択エッチングにより除去する工程が加えられる。

【0058】次に、上記積層構造の一部に、絶縁層4及び引き出し電極(ゲート電極)2を形成する(図1-d)。絶縁層4及び引き出し電極2は、蒸着法、スパッタ法等の一般的真空製膜技術、フォトリソグラフィー技術により形成される。

【0059】絶縁層4の材料としては、高電界に絶えられる耐圧の高い材料が望ましく、適宜選択される。絶縁層4の厚さとしては、数十nmから数十 $\mu$ mの範囲で選択される。

【0060】引き出し電極2には導電性を有している材料が適宜選択される。引き出し電極2の厚さとしては、数nmから数 $\mu$ mの範囲で設定される。好ましくは、炭素、金属、金属の窒化物、金属の炭化物の耐熱性材料が望ましい。

【0061】次に、露出している触媒塊6を核として、カーボンファイバー8を形成する(図1-e)。

【0062】カーボンファイバー8は、CVDによる核成長を利用した針状結晶の成長や、ひげ結晶の成長等を利用して形成する。カーボンファイバー8の形状はCVD法に用いる、ガスの種類、ガス分解の手段、流量、成長温度、触媒塊6の形状及び材料により制御される。また、CVD時に電界をかける事により形状を制御する場合もある。

【0063】尚、本発明におけるカーボンファイバーとは、「炭素を主成分とする柱状物質」あるいは、「炭素を主成分とする線状物質」を含有する。また、カーボンファイバーを構成する材料としては、TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、WC等の炭化物、アモルファスカーボン、グラファイト、ダイヤモンドライクカーボン、ダイヤモンド等の炭素化合物をも含む。

【0064】触媒を用いて有機物ガスを分解して出来るカーボンファイバーの例を図5、6に示す。各図では一番左側に光学顕微鏡レベル(～1000倍)で見える形態、真中は走査電子顕微鏡(SEM)レベル(～3万倍)で見える形態、右側は透過電子顕微鏡(TEM)レベル(～100万倍)で見えるカーボンの形態を模式的

に示している。

【0065】図5に示す様に、グラフェンが円筒形状（円筒形が多重構造になっているものはマルチウォールナノチューブと呼ばれる）の形態をとるものはカーボンナノチューブと呼ばれ、特にチューブ先端を開放させた構造の時に、最もその閾値が下がる。

【0066】あるいは、カーボンナノチューブと同様に触媒を用い、比較的低温で生成されるカーボンファイバーを図6に示す。この形態のカーボンファイバーはグラフェンの積層体（このためグラファイトナノファイバーと呼ばれることがあるが、温度によりアモルファス構造の割合が増加する）で構成されている。

【0067】カーボンナノチューブとグラファイトナノファイバーは触媒の種類、及び分解の温度によって異なり、同一の触媒で、両方の構造を持つ物を温度によって選択可能である場合もあるし、どちらかの構造しか出来ない場合もある。

【0068】どちらのカーボンファイバーも電子放出の閾値が $1\text{V}\sim 10\text{V}/\mu\text{m}$ 程度であり、本発明の電子放出部材として好ましい。

【0069】触媒としてはFe、Coなどがカーボンナノチューブの形成において一般的に使用されるが、Pd、Niにおいても本発明のカーボンファイバー形成用の核として用いることが出来る。

【0070】特に、Pd、Niにおいては低温（450℃以上の温度）でグラファイトナノファイバーを生成することが可能である。Fe、Co、を用いたカーボンナノチューブの生成温度は800℃以上必要なことから、Pd、Niを用いてのグラファイトナノファイバー材料の作成は、低温で可能なため、他の部材への影響や、製造コストの観点からも好ましい。

【0071】以下この原理に基づき、本発明を適用可能な電子放出素子を複数配して得られる電子源について、図8を用いて説明する。図8において、81は電子源基体、82はX方向配線、83はY方向配線である。84は本発明の電子放出素子、85は結線である。

【0072】m本のX方向配線82は、 $DX_1$ 、 $DX_2$ 、...、 $DX_m$ からなり、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された導電性金属等で構成することができる。配線の材料、膜厚、巾は、適宜設計される。Y方向配線83は、 $DY_1$ 、 $DY_2$ 、...、 $DY_n$ のn本の配線よりなり、X方向配線82と同様に形成される。これらm本のX方向配線82とn本のY方向配線83との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電気的に分離している（m、nは、共に正の整数）。

【0073】不図示の層間絶縁層は、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された $SiO_2$ 等で構成される。例えば、X方向配線82を形成した電子源基体81の全面或は一部に所望の形状で形成され、特に、X方向配線82とY方向配線83の交差部の電位差に耐え

得るように、膜厚、材料、製法が、適宜設定される。X方向配線82とY方向配線83は、それぞれ外部端子として引き出されている。

【0074】電子放出素子84を構成する一対の電極（不図示）は、m本のX方向配線82とn本のY方向配線83と導電性金属等からなる結線85によって電氣的に接続されている。

【0075】X方向配線82とY方向配線83を構成する材料、結線85を構成する材料及び一対の素子電極を構成する材料は、その構成元素の一部あるいは全部が同一であっても、またそれぞれ異なってもよい。これら材料は、例えば前述の素子電極の材料より適宜選択される。素子電極を構成する材料と配線材料が同一である場合には、素子電極に接続した配線は素子電極ということもできる。

【0076】X方向配線82には、X方向に配列した電子放出素子84の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線83には、Y方向に配列した電子放出素子84の各列を入力信号に応じて、変調するための不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子に印加される駆動電圧は、当該素子に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。

【0077】上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とすることができる。

【0078】このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について、図9を用いて説明する。図9は、画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図であり、図9において、81は電子放出素子を複数配した電子源基体、91は電子源基体81を固定したリアプレート、96はガラス基体93の内面に蛍光膜94とメタルバック95等が形成されたフェースプレートである。92は、支持枠であり該支持枠92には、リアプレート91、フェースプレート96がフリットガラス等を用いて接続されている。外囲器97は、例えば大気中、真空中あるいは、窒素中で、400～500度の温度範囲で10分以上焼成することで、封着して構成される。

【0079】外囲器97は、上述の如く、フェースプレート96、支持枠92、リアプレート91で構成される。リアプレート91は主に電子源基体81の強度を補強する目的で設けられるため、電子源基体81自体で十分な強度を持つ場合は別体のリアプレート91は不要とすることができる。即ち、電子源基体81に直接支持枠92を封着し、フェースプレート96、支持枠92及び電子源基体81で外囲器97を構成しても良い。一方、フェースプレート96、リアプレート91間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器97を構成する

こともできる。

【0080】本実施の形態の画像形成装置は、テレビジョン放送の表示装置、テレビ会議システムやコンピュータ等の表示装置の他、感光性ドラム等を用いて構成された光プリンタとしての画像形成装置としても用いることができる。

【0081】

【実施例】以下、本実施の形態についての具体的な実施例を詳細に説明する。

【0082】＜実施例1＞図1に本実施例の電子放出素子の製造方法を、図2-aには作製した電子放出素子の平面図、及び図2-bには断面図を示した。以下に、本実施例の電子放出素子の製造工程を詳細に説明する。

【0083】（工程1）基板1に石英基板を用い、十分洗浄を行った後、陰極電極3として厚さ5nmのTi及び厚さ50nmのPt、エッチングストップ層7として厚さ10nmのTi及び、触媒材料層6として厚さ20nmのPdを、スパッタ法により連続的に蒸着を行なった（図1-a）。

【0084】（工程2）次に、工程1の積層体全体に、シリカの球状微粒子（直径200nm）を5wt%含む水溶液をスピコートにより分散し、120℃で20分乾燥して、マスク材料5として、直径200nmの径球状微粒子を各粒子が接するように並べた（図1-b）。

【0085】（工程3）次に、マスク材料5の上から積層体を、Arガスによる、イオンビームエッチングによりドライエッチングした。マスク材料5は真球状であるために端部から削られていき、エッチングの進行と共にマスク材料5の直径が減少していく。エッチングストップ層7上の触媒材料層6がマスク材料5の形状変化に伴い、独立した塊状にエッチングされていく。マスク材料5が完全に消失するまでエッチングを進行させ、触媒材料からなる塊6の直径がおおよそ20nm程となった所でエッチングを終了した。エッチングストップ層7はほとんどエッチングされないため、エッチングストップ層7上に、厚さ及び幅が20nm程の触媒塊6が均等な間隔に形成された。ある触媒塊6の中心から、隣の触媒塊6の中心までの距離は200nmであった（図1-c）。

【0086】（工程4）次に、フォトリソグラフィにより、ネガ型フォトリソ（RD2000/東京応化製）を用いて積層体上にレジストパターンを形成し、その上からスパッタ法により、絶縁層4として厚さ1μmのSiO<sub>2</sub>、引出し電極2として厚さ30nmのTaを蒸着し、リフトオフにより直径2μmの孔を形成した（図1-d）。

【0087】（工程5）続いて、窒素希釈した0.1%エチレン気流中で500℃、10分間加熱処理をして、孔内の触媒塊6が露出している領域に直径20nm～30nm程度で、屈曲しながら繊維状に伸びたカーボンファイバー8を形成した。このときカーボンファイバー8

の厚さは約500nmとなっていた（図1-e）。

【0088】本素子を図7の真空装置70中で、真空排気装置71によって $2 \times 10^{-6}$ Paに到達するまで十分に排気し、図7に示したように素子からH=2mm離れた位置に陽極73として蛍光体72を設置した。陽極（アノード）電圧としてVa=8kVを印加し、この状態で陰極から電子放出が起こっていない事を確認し、引き出し電極に駆動電圧Vfとしてパルス電圧を印加していくと、Vf=10V程のところから陽極-陰極間電流Ieが観測され始めた。Vf=20Vのときに蛍光体の発光を観測すると、発光領域内の輝度分布が少なく、長時間安定した発光が確認できた。

【0089】＜実施例2＞工程1においてNiの触媒材料層6を形成し、工程3を以下のようにした以外は、実施例1と同様にして電子放出素子を作製した。

【0090】（工程3）マスク材料5の上から積層体を、FeCl<sub>3</sub>水溶液にてウェットエッチングした。エッチングの進行とともに、マスク材料5はエッチング前の真球状を保ち、マスク材料5の下触媒材料層6が独立した塊状にオーバーエッチングされていく。触媒材料からなる塊6の直径がおおよそ20nm程となったところでエッチングを終了した。続いて、バッファーフッ酸を用いてマスク材料5を選択的に取り除くと、実施例1と同様に触媒塊6が均一に形成された。

【0091】以上のようにして作製した電子放出素子を、図7のような構成で、Vf=20Vにて駆動すると、実施例1のように安定したIeが得られた。

【0092】＜実施例3＞実施例3として、絶縁基板上に間隙を隔てて素子陰極電極と引き出し電極を形成した、横型構造の電子放出素子の例を示した。以下、図3にそって本実施例の電子放出素子の製造方法を説明する。

【0093】（工程1）石英基板1上に、レジストパターン9を形成し、陰極電極3として厚さ5nmのTi及び、厚さ50nmのPt、エッチングストップ層7として厚さ20nmのTi、及び触媒材料層6として厚さ20nmのPdを、スパッタ法により連続的に蒸着を行なった。

【0094】続いて、実施例1の工程2と同様な方法で、マスク材料5として、シリカの球状微粒子（直径200nm）を各粒子が接するように並べた（図3-a）。

【0095】（工程2）次に、実施例1の工程3と同様な方法で、シリカの微粒子をマスクとしてエッチングを行い、陰極電極3上に触媒塊6を形成した（図3-b）。

【0096】（工程3）次に、初期のレジストパターン9を剥離した後、フォトリソグラフィ及びスパッタ法により、引き出し電極2として、厚さ5nmのTi及び厚さ50nmのPtを形成した。尚、間隙距離（素子陰

極電極3と引き出し電極2の間の距離)は $4\mu\text{m}$ とした(図3-c)。

【0097】(工程4)続いて、実施例1の工程5と同様な方法で、カーボンファイバー8を形成した(図3-d)。

【0098】以上のようにして作製した電子放出素子を、図7のような構成で、 $V_f = 30\text{V}$ にて駆動すると安定した $I_e$ が得られた。

【0099】<実施例4>本発明を適用可能な電子放出素子を複数配して得られる画像形成装置について、図8、9、10を用いて説明する。

【0100】図8において、81は電子源基体、82はX方向配線、83はY方向配線である。84は実施例1または2の電子放出素子が複数個集合した電子源、85は結線である。

【0101】図8においてm本のX方向配線82は $DX_1, DX_2, \dots, DX_m$ からなり、蒸着法にて形成された厚さ約 $1\mu\text{m}$ 、幅 $300\mu\text{m}$ のアルミニウム系配線材料で構成されている。配線の材料、膜厚、巾は、適宜設計される。Y方向配線83は厚さ $0.5\mu\text{m}$ 、幅 $100\mu\text{m}$ 、 $DY_1, DY_2, \dots, DY_n$ のn本の配線よりなり、X方向配線82と同様に形成される。これらm本のX方向配線82とn本のY方向配線83との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電氣的に分離している(m, nは、共に正の整数)。

【0102】不図示の層間絶縁層は、スパッタ法等を用いて厚さ約 $1\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ で構成された。X方向配線82を形成した電子源基体81の全面或は一部に所望の形状で形成され、特に、X方向配線82とY方向配線83の交差部の電位差に耐え得るように、本実施例では1素子当たりの素子容量が $1\text{pF}$ 以下、素子耐圧 $30\text{V}$ になるように層間絶縁層の厚さが決められた。X方向配線82とY方向配線83は、それぞれ外部端子として引き出されている。

【0103】本発明の放出素子84を構成する一対の電極(不図示)は、m本のX方向配線82とn本のY方向配線83と導電性金属等からなる結線85によって電氣的に接続されている。

【0104】X方向配線82には、X方向に配列した本発明の電子放出素子84の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線83には、Y方向に配列した本発明の電子放出素子84の各列を入力信号に応じて変調するための不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子84に印加される駆動電圧は、当該素子84に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。本実施例においてはY方向配線83は高電位、X方向配線82は低電位になるように接続された。

【0105】上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とす

ることができる。

【0106】このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について、図9を用いて説明する。本実施例では、ガラス基板材料としてソーダライムガラスを用いた画像形成装置の表示パネルについて説明する。

【0107】図9において、81は電子放出素子を複数配した電子源基体、91は電子源基体81を固定したリアプレート、96はガラス基体93の内面に蛍光膜94とメタルバック95等が形成されたフェースプレートである。92は、支持枠であり該支持枠92には、リアプレート91、フェースプレート96がフリットガラス等を用いて接続されている。97は外囲器であり、真空中で、 $450^\circ\text{C}$ の温度範囲で10分焼成することで、封着して構成される。

【0108】84は、図9における電子放出部に相当する。82、83は、本発明の電子放出素子の一対の素子電極と接続されたX方向配線及びY方向配線である。

【0109】外囲器97は、上述の如く、フェースプレート96、支持枠92、リアプレート91で構成される。一方、フェースプレート96、リアプレート91間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器98を構成した。

【0110】メタルバック95は、蛍光膜94作製後、蛍光膜94の内面側表面の平滑化処理(通常、「フィルミング」と呼ばれる。)を行い、その後A1を真空蒸着等を用いて堆積させることで作られた。

【0111】フェースプレート96には、更に蛍光膜94の導電性を高めるため、蛍光膜94の外側面に透明電極(不図示)を設けた。

【0112】図10は、画像形成パネルの回路例を示す図である。図10において、101は表示パネル、102は走査回路、103は制御回路、104はシフトレジスタ、105はラインメモリ、106は同期信号分離回路、107は変調信号発生器である。

【0113】走査回路102について説明する。同回路は、内部にM個のスイッチング素子を備えたもので(図中、S1ないしSmで模式的に示している)ある。各スイッチング素子は、直流電圧源 $V_x$ の出力電圧もしくは $0\text{V}$ (グラウンドレベル)のいずれか一方を選択し、表示パネル101の端子 $D_{ox1}$ ないし $D_{oxm}$ と電氣的に接続される。S1乃至Smの各スイッチング素子は、制御回路103が出力する制御信号 $T_{scan}$ に基づいて動作するものであり、例えばFETのようなスイッチング素子を組み合わせることにより構成することができる。

【0114】直流電圧源 $V_x$ は、本例の場合には本発明の電子放出素子の特性(電子放出しきい値電圧)に基づき走査されていない素子に印加される駆動電圧が電

子放出しきい値電圧以下となるような一定電圧を出力するように設定されている。

【0115】制御回路103は、外部より入力する画像信号に基づいて適切な表示が行なわれるように各部の動作を整合させる機能を有する。制御回路103は、同期信号分離回路106より送られる同期信号 $T_{sync}$ に基づいて、各部に対して $T_{scan}$ および $T_{sf}$ および $T_{mry}$ の各制御信号を発生する。

【0116】同期信号分離回路106は、外部から入力されるNTSC方式のテレビ信号から同期信号成分と輝度信号成分とを分離する為の回路で、一般的な周波数分離（フィルター）回路等を用いて構成できる。同期信号分離回路106により分離された同期信号は、垂直同期信号と水平同期信号より成るが、ここでは説明の便宜上 $T_{sync}$ 信号として図示した。前記テレビ信号から分離された画像の輝度信号成分は便宜上DATA信号と表した。該DATA信号はシフトレジスタ104に入力される。

【0117】シフトレジスタ104は、時系列的にシリアルに入力される前記DATA信号を、画像の1ライン毎にシリアル／パラレル変換するためのもので、前記制御回路103より送られる制御信号 $T_{sf}$ に基づいて動作する（即ち、制御信号 $T_{sf}$ は、シフトレジスタ104のシフトクロックであるということもできる。）。シリアル／パラレル変換された画像1ライン分（電子放出素子N素子分の駆動データに相当）のデータは、 $ld1$ 乃至 $ldn$ のN個の並列信号として前記シフトレジスタ104より出力される。

【0118】ラインメモリ105は、画像1ライン分のデータを必要時間の間だけ記憶する為の記憶装置であり、制御回路113より送られる制御信号 $T_{mry}$ に従って適宜 $ld1$ 乃至 $ldn$ の内容を記憶する。記憶された内容は、 $ld'1$ 乃至 $ld'n$ として出力され、変調信号発生器107に入力される。

【0119】変調信号発生器107は、画像データ $ld'1$ 乃至 $ld'n$ の各々に応じて本発明の電子放出素子の各々を適切に駆動変調する為の信号源であり、その出力信号は、端子 $Doy1$ 乃至 $DoyN$ を通じて表示パネル101内の本発明の電子放出素子に印加される。

【0120】前述したように、本発明を適用可能な電子放出素子は放出電流 $I_e$ に対して以下の基本特性を有している。即ち、電子放出には明確なしきい値電圧 $V_{th}$ があり、 $V_{th}$ 以上の電圧を印加された時のみ電子放出が生じる。電子放出しきい値以上の電圧に対しては、素子への印加電圧の変化に応じて放出電流も変化する。このことから、本素子にパルス状の電圧を印加する場合、例えば電子放出閾値以下の電圧を印加しても電子放出は生じないが、電子放出閾値以上の電圧を印加する場合には電子ビームが出力される。その際、パルスの波高値 $V$

$m$ を変化させる事により出力電子ビームの強度を制御することが可能である。また、パルスの幅 $Pw$ を変化させることにより出力される電子ビームの電荷の総量を制御する事が可能である。

【0121】従って、入力信号に応じて、電子放出素子を変調する方式としては、電圧変調方式、パルス幅変調方式等が採用できる。電圧変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107として、一定長さの電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜パルスの波高値を変調するような電圧変調方式の回路を用いることができる。

【0122】パルス幅変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107として、一定の波高値の電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの幅を変調するようなパルス幅変調方式の回路を用いることができる。

【0123】シフトレジスタ104やラインメモリ105は、デジタル信号式を用いた。

【0124】本実施例では、変調信号発生器107には、例えばD/A変換回路を用い、必要に応じて増幅回路などを付加する。パルス幅変調方式の場合、変調信号発生器107には、例えば高速の発振器および発振器の出力する波数を計数する計数器（カウンタ）及び計数器の出力値と前記メモリの出力値を比較する比較器（コンパレータ）を組み合わせた回路を用いた。

【0125】ここで述べた画像形成装置の構成は、本発明を適用可能な画像形成装置の一例であり、本発明の技術思想に基づいて種々の変形が可能である。入力信号については、NTSC方式を挙げたが入力信号はこれに限られるものではなく、PAL、SECAM方式など他、これよりも、多数の走査線からなるTV信号（例えば、MUSE方式をはじめとする高品位TV）方式をも採用できる。

#### 【0126】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明による電子放出素子を用いると、放出電流密度が高く、長寿命な電子源が実現できる。

【0127】また、画像形成装置においては、前記電子源より構成され、入力信号に基づいて画像を形成するため、より高精細な画像形成装置例えば、カラーフラットテレビが、実現できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電子放出素子の製造方法の一例を示す図である。

【図2】本発明による電子放出素子の一例を示す図である。

【図3】本発明による電子放出素子の製造方法の他の例を示す図である。

【図4】本発明によるエッチング工程の一例を示す図である。

【図5】カーボンナノチューブの構造を示す概要図である。

【図6】グラファイトナノファイバーの構造を示す概要図である。

【図7】本発明による電子放出素子を動作させる時の構成例を示す図である。

【図8】本発明による電子放出素子を複数用いた単純マトリクス回路の構成例を示す図である。

【図9】本発明による電子源を用いた画像形成パネルの構成例を示す図である。

【図10】本発明による電子源を用いた画像形成パネルの回路例を示す図である。

【図11】電子放出素子の従来例を示す図である。

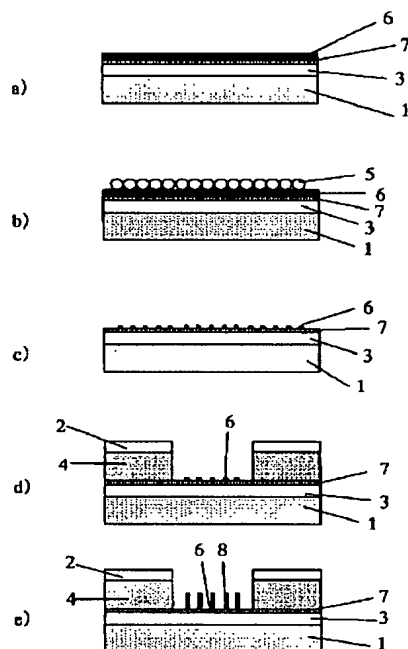
【図12】電子放出素子の従来例を示す図である。

【図13】電子放出素子の従来例を示す図である。

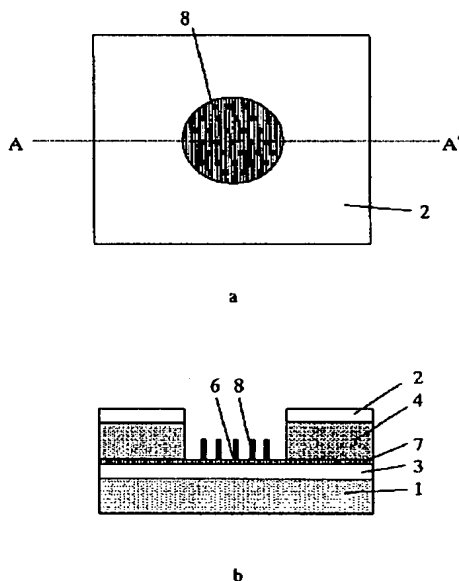
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 引き出し電極（ゲート電極）
- 3 陰極電極（カソード電極）
- 4 絶縁層
- 5 マスク材料
- 6 触媒材料層（触媒塊）
- 7 エッチングストップ層
- 8 カーボンファイバー
- 9 レジストパターン

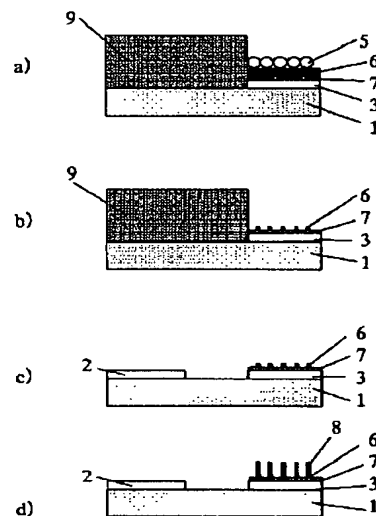
【図1】



【図2】

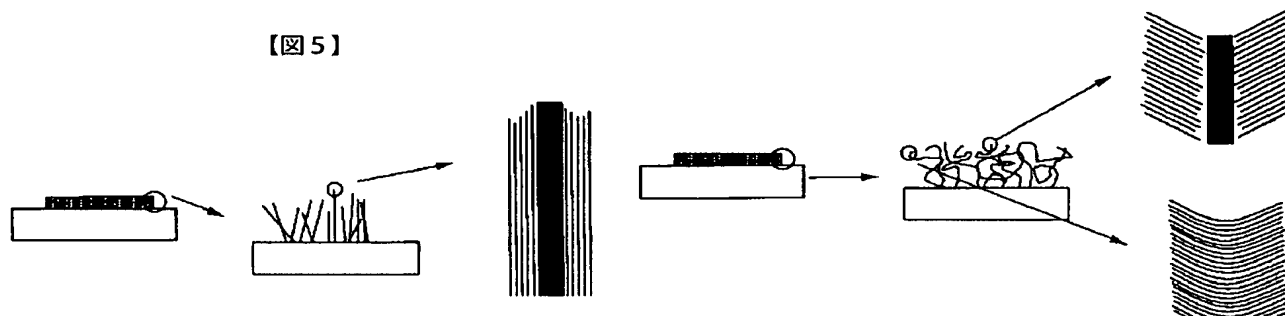


【図3】



【図6】

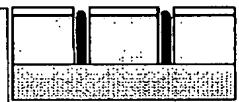
【図5】



【図12】

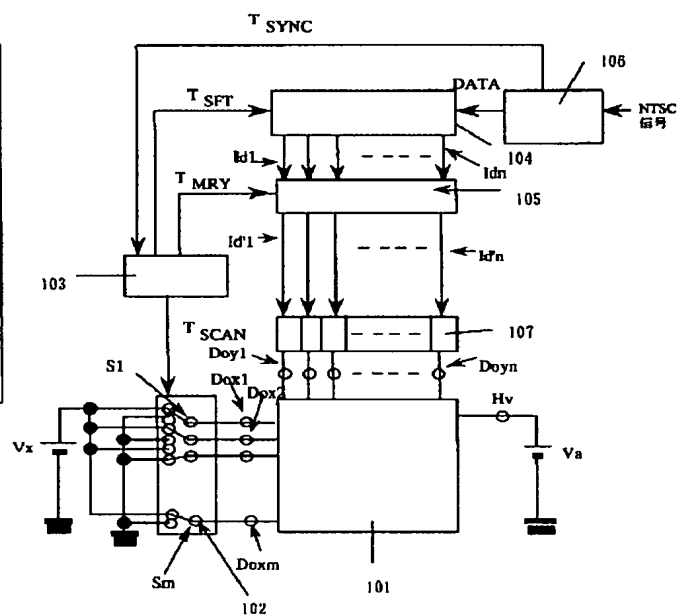


【図 13】

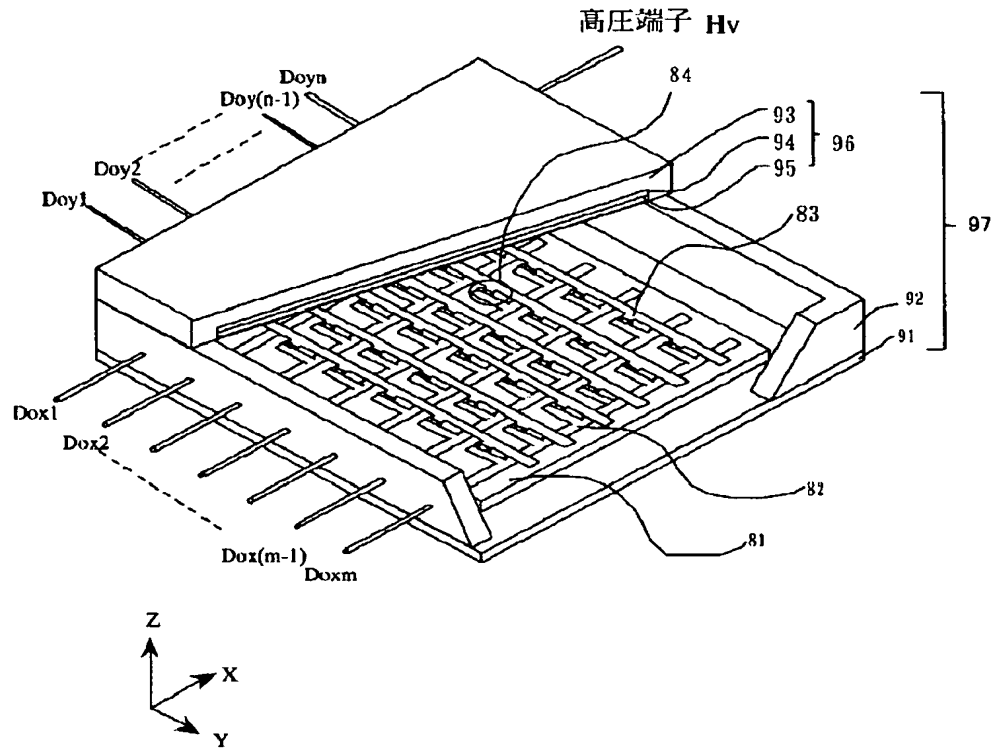


b

【図 10】



【図9】



【図11】

